PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

B01J 37/02, 23/52, 23/44, C07C 67/055

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/67022

A1

DE

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

29. Dezember 1999 (29.12.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/04031

(22) Internationales Anmeldedatum:

11. Juni 1999 (11.06.99)

DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

198 27 844.6

23. Juni 1998 (23.06.98)

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG [DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAGEMEYER, Alfred [DE/DE]; Auf dem Hügel 13, D-48431 Rheine (DE). WERNER, Harald [DE/DE]; Victor-Achard-Strasse 14a, D-61350 Bad Homburg (DE). DINGERDISSEN, Uwe [DE/DE]; Linneweg 1, D-64342 Seeheim-Jugenheim (DE). KÜHLEIN, Klaus (DE/DE): Eggangstrasse 41, D-65770 KUHLEIN, Klaus [DE/DE]; Fasanenstrasse 41, D-65779 Kelkheim (DE). MANZ, Andre [DE/DE]; Nachtigallenweg 4, D-76547 Sinzheim (DE). FISCHER, Roland [DE/DE]; Im Ostholz 103, D-44879 Bochum (DE).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SHELL CATALYSTS BY CVD PROCESS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHALENKATALYSATOREN DURCH CVD-BESCHICHTUNG

(57) Abstract

The invention relates to a method for preparing supported catalysts containing Pd/Au by a CVD (chemical vapour deposition) process using evaporable Pd/au precursors. According to said method, appropriate noble-metal precursors are deposited in the vapour phase on porous supports, then chemically or thermally reduced to metal and hence fixed on the support. The invention relates especially to producing Pd/Au shell catalysts on porous supports according to said method. Catalysts so produced can be used for a variety of heterogeneous catalysis reactions such as hydrogenation and oxidation. Pd/Au shell catalysts produced according to said method can be used for the synthesis of vinyl acetate.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Methode zur Herstellung von Pd/Au-haltigen Trägerkatalysatoren durch CVD (Chemical Vapour Deposition) von verdampfbaren Pd/Au-Precursoren. Dazu werden geeignete Edelmetallprecursoren über die Dampfphase auf porösen Trägerformkörpern abgeschieden und anschließend thermisch oder chemisch zum Metall reduziert und dadurch auf dem Träger fixiert. Insbesondere betrifft die Erfindung die Herstellung von Pd/Au-Schalenkatalysatoren auf porösen Trägern nach dieser Methode. Die auf diese Weise hergestellten Trägerkatalysatoren können für eine Vielzahl von heterogen katalysierten Reaktionen wie Hydrierungen und Oxidationen eingesetzt werden. Nach dieser Methode hergestellte Pd/Au-Schalenkatalysatoren können erfindungsgemäß in der Vinylacetat-Synthese zum Einsatz kommen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

			ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien	
	AL	Albanien	EI EI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei	
	AM	Armenien		Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal	
	ΑT	Österreich	FR		LV	Lettland	SZ	Swasiland	
	ΑU	Australien	GA.	Gabun	MC	Monaco	TD	Tschad	
	ΛZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich		Republik Moldan	TG	Togo	
	BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD		TJ	Tadschikistan	
	вв	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TM	Turkmenistan	
	BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TR	Türkei	
	BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TT	Trinidad und Tobago	
	BG	Bulgarien	HU	Ungaru	ML	Mali		Ukraine	
	BJ	Benin	31	frland	MN	Mongolei	UA		
ı	BR	Brasilien	IL	[srael	MR	Mauretanien	UG	Uganda	
ı	BY	Belarus	LS.	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Straten von	
	CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika	
ı	CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan	
l	CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam	
١	CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien	
ı	CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe	
l	CM	Kamerun		Korca	PL	Polen			
l	CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal			
١	CU	Kuba	кZ	Kasachstan	RO	Rumānien			
١	cz	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation			
ı		•	LI	Liechtenstein	SD	Sudan			
ı	DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden			
1	DK FR	Dānemark Estland	LR	Liberia	SG	Singapur			
	H H		LR	1,000-1 100					

WO 99/67022

PCT/EP99/04031

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren durch CVD-Beschichtung

5

10

15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Pd/Au-haltigen Trägerkatalysatoren durch CVD (Chemical Vapour Deposition) von verdampfbaren Pd/Au-Precursoren. Die auf diese Weise hergestellten Trägerkatalysatoren können für eine Vielzahl von heterogen katalysierten Reaktionen wie Hydrierungen und Oxidationen eingesetzt werden, insbesondere für die Vinylacetat-Synthese.

Es ist bekannt, Vinylacetat (VAM = Vinyl Acetat Monomer) in der Gasphase aus Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff herzustellen; die für diese Synthese verwendeten Trägerkatalysatoren enthalten Pd und ein Alkalielement, vorzugsweise K. Als weitere Zusätze werden Cd, Au oder Ba verwendet. Die Metallsalze können durch Tränken, Aufsprühen, Aufdampfen, Tauchen oder Ausfällen auf den Träger aufgebracht werden.

20

25

So beschreibt z.B. die US-A-3,743,607 die Herstellung von Pd/Au-Trägerkatalysatoren für die VAM-Synthese durch Tränkung mit Pd/Au-Salzen und anschließende Reduktion. Dabei entstehen jedoch keine Schalenkatalysatoren, sondern die Edelmetalle sind über den gesamten Pelletquerschnitt gleichmäßig verteilt.

GB 1 283 737 offenbart die Herstellung eines Edelmetall-Schalenkatalysators durch Vortränkung des Trägers mit einer alkalischen Lösung und Sättigung mit 25-90% Wasser oder Alkohol. Die anschließende Imprägnierung mit Pd-Salzen und die Reduktion der abgeschiedenen Salze zum Metall ergibt Schalenkatalysatoren, wobei die Eindringtiefe der Edelmetalle bis zu 50% des Pelletradius betragen soll.

2

Ferner ist es bekannt Schalenkatalysatoren durch Tränkung des Trägers mit einer Lösung aus Pd/Au-Salzen und mit einer wässrigen Base, vorzugsweise NaOH, wobei unlösliche Pd- und Au-Hydroxide in einer schalenförmigen Oberflächenzone auf den Pellets ausfallen, herzustellen (US-A-3, 775, 342; US-A-3, 822, 308). Die auf diese Weise in der Schale fixierten Hydroxide werden dann zu den Metallen reduziert.

GB 1 521 652 erhält nach dergleichen Vorgehensweise (Vorimprägnierung mit Pd-,Au-Salzen, Trocknung, Basenfällung, Reduktion) Schalenkatalysatoren vom eggwhite-Typ, d.h. nur ein innerer Ring des kugelförmigen SiO₂-Trägers enthält die Edelmetalle, während der innere Kern und eine dünne äußere Schale nahezu edelmetallfrei bleiben.

US 4 048 096 fällt wasserunlösliche Pd- und Au-Verbindungen auf dem mit Pd/Au-Salzen vorimprägnierten Träger mit Na-Silikaten anstelle von NaOH. Die Schalendicke beträgt dabei weniger als 0.5 mm. Ebenso fixiert US 5 185 308 die Edelmetalle mit Na-Metasilikat oder NaOH in der Schale, wobei im Unterschied zu US 4 048 096 ein höheres Au/Pd-Verhältnis im Bereich von 0,6 bis 1,25 gewählt wird.

20

15

_ 10

Aus EP 0 519 435 ist die Herstellung eines Pd/Au/K- oder Pd/Cd/K-Schalenkatalysators bekannt, wobei ein spezielles Trägermaterial vor der Imprägnierung mit einer Säure gewaschen und nach der Imprägnierung mit einer Base behandelt wird.

25

30

In US-A-4,087,622 wird die Herstellung von Schalenkatalysatoren durch Vorbekeimung mit (reduzierten) Pd/Au-Metallkeimen in geringer Konzentration beschrieben, indem der poröse SiO₂- oder Al₂O₃-Träger mit einer Pd/Au-Salzlösung imprägniert wird, getrocknet wird und dann das Pd/Au-Salz zum Metall reduziert wird. Dieser Prenukleationsschritt wird gefolgt von der Abscheidung der katalytisch notwendigen Edelmetallmenge, also der Hauptmenge, die sich dann in einer oberflächennahen Schale anreichert.

3

Das CVD (Chemical Vapour Deposition)-Verfahren ist als
Beschichtungsmethode im Stand der Technik seit langem bekannt.
Hauptsächlich wird dieses Verfahren bei der Herstellung von funktionellen
Stoffen wie Lichtwellenleiter, Isolatoren, Halbleitern, Leiterbahnen und
Hartstoffschichten angewandt.

Die Chemische Gasphasenabscheidung gehört zu den wichtigsten Prozessen in der Dünnschichttechnologie. Dabei reagieren in der Gasphase transportierte molekulare Vorstufen (Precursoren) an heißen Oberflächen im Reaktor zu haftenden Beschichtungen. Gasphasenmethoden, die sich von der Metallorganischen Chemischen Dampfabscheidung (MOCVD) ableiten, sind in mehrfacher Hinsicht interessante Alternativen zur Synthese von Katalysatoren, denn eine störende Fracht an Salzen und Stabilisatoren ist nicht vorhanden. Die inneren Oberflächen von Trägermaterialien lassen sich so mit hochgradig feinverteilten, reinen Metallpartikeln bekeimen. Die Infiltration in die Poren eines Trägers wird Chemische Dampfinfiltration (CVI = chemical vapor infiltration) genannt.

Zusammenfassende Übersichten über Prinzip und Anwendungen der CVD-Technik finden sich z.B. in folgenden Literaturstellen: A. Fischer, Chemie in unserer Zeit 1995, 29, Nr.3, S.141-152; Weber, Spektrum der Wissenschaft, April 1996, 86-90; L. Hitchman, K. F. Jensen, Acad. Press, New York, 1993 oder M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, The Chemistry of Metal CVD, VCH, Weinheim, 1994

25

30

5

10

15

20

Es war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Beschichtungsmethode zur Herstellung von Schalenkatalysatoren bereitzustellen, die die Nachteile der konventionellen Imprägniertechnik vermeidet und insbesondere die kostengünstige, zeitsparende und reproduzierbare Herstellung von Trägerkatalysatoren mit wohldefinierter und kontrollierbarer Schalenstruktur

(vom egg-shell oder egg-white Typ) erlaubt.

4

Egg-shell bezeichnet hierbei eine äußere Schale, die sich von der äußeren Oberfläche nach innen erstreckt.

Egg-white hingegen ist eine "innere ringförmige Schale" in einer oberflächennahen Zone des Formkörpers etwas unterhalb des äußeren Randes, wobei die nicht mit Edelmetallen belegte ganz äußere Zone Katalysatorgifte abfangen soll und so die darunter liegenden katalytisch aktiven Schichten vor Vergiftung schützen soll.

Art der Schale und Schalendicke (Eindringtiefe der Edelmetallprecursoren) kann experimentell beeinflußt werden, z.B. über den Druck.

Es wurde nun gefunden, daß die Anwendung des CVD-Verfahrens in Kombination mit geeigneten Precursoren und einer Kontrolle der Prozeßparameter die Herstellung von Pd/Au-Trägerkatalysatoren mit wesentlich verbesserter Metalldispersion, Einheitlichkeit und deutlich verminderten Teilchengrößen mit größeren Aktivmetalloberflächen und damit gesteigerter Aktivität erlaubt als die Imprägniertechnik.

15

Die im Stand der Technik beschriebenen Schalenkatalysatoren werden durch Imprägnieren, Tränken, Tauchen oder Sprühimprägnieren hergestellt. CVD wurde bisher nicht angewandt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Edelmetall-Schalenkatalysatoren mit definierter Schalendicke auf porösen Keramikträgern durch Beschichtung des Trägermaterials mit unzersetzt verdampfbaren Edelmetall-Precursoren nach dem Chemical-Vapor-Deposition-(CVD)-Verfahren hergestellt werden, wobei die Fixierung der Edelmetalle durch simultane oder nachträgliche thermische oder chemische Reduktion erfolgt.

Als (Edelmetall)-Precursoren, d.h. Aktivmetallverbindungen, die in der Schale konzentriert werden können, sind alle unzersetzt verdampfbaren Verbindungen der einsetzbaren Metalle, inklusive deren Mischungen, geeignet.

5

Bevorzugt sind Pd, Au, Pt, Ag, Rh, Ru, Cu, Ir, Ni und/oder Co. Besonders bevorzugt sind Pd, Pt, Ag, Rh und Au, insbesondere Pd und Au.

Geeignete Pd-Precursoren sind z.B. $Pd(allyl)_2$, $Pd(C_4H_7)acac$, $Pd(CH_3allyl)_2$, $Pd(hfac)_2$, $Pd(hfac)(C_3H_5)$, $Pd(C_4H_7)(hfac)$ und PdCp(allyl), insbesondere PdCp(allyl). (acac = Acetylacetonat, hfac = Hexaflouracetylacetonat, Cp = Cyclopentadienyl, tfac = Triflouracetylacetonat, Me = Methyl)

Geeignete Au-Precursoren sind z.B. Me₂Au(hfac), Me₂Au(tfac), Me₂Au(acac),

Me₃Au(PMe₃), CF₃Au(PMe₃), (CF₃)₃Au(PMe₃), MeAuP(OMe)₂Bu¹,

MeAuP(OMe)₂Me und MeAu(PMe₃). Bevorzugt ist Me₃PAuMe.

Die Edelmetalle werden auf dem Träger durch thermische oder chemische Reduktion, nachträglich oder simultan bei der Beschichtung fixiert.

15

20

25

30

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich Schalenkatalysatoren mit einer wesentlich besseren Metalldispersion und Einheitlichkeit, d.h. einer im wesentlichen monomodalen und schmalbandigen Partikelgrößenverteilung, sowie mit kleineren Partikelgrößen herzustellen. Der mittlere Partikeldurchmesser der Nanoteilchen liegt üblicherweise im Bereich von 1 nm bis 100 nm.

Über die CVD-Prozeßparameter kann die Schalendicke gesteuert und den katalytischen Erfordernissen leicht angepaßt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt bei Verwendung geeigneter organometallischer Precursoren die rückstandsfreie Fixierung von Nanoteilchen auf dem Trägermaterial.

Bei den Pd/Au/K-VAM-Katalysatoren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die beiden Edelmetalle in Form einer Schale auf den Träger aufzubringen, d.h. die Edelmetalle sind nur in einer oberflächennahen Zone verteilt, während die weiter innen liegenden Bereiche des Trägerformkörpers nahezu edelmetallfrei sind. Die

6

Schichtdicke dieser katalytisch aktiven Schalen beträgt ca. 5 μm - 10 mm, insbesondere 10 μm bis 5mm, besonders bevorzugt 20 μm bis 3mm .

Mit den vorliegenden Schalenkatalysatoren ist eine selektivere Verfahrensdurchführung, bzw. eine Kapazitätserweiterung, möglich als mit Katalysatoren, bei denen die Trägerteilchen bis in den Kern imprägniert ("durchimprägniert") sind.

Bei der Herstellung von Vinylacetat hat es sich beispielsweise als vorteilhaft erwiesen, die Reaktionsbedingungen gegenüber den durchimprägnierten Katalysatoren unverändert zu halten und mehr Vinylacetat pro Reaktorvolumen und Zeit herzustellen. Dadurch wird die Aufarbeitung des erhaltenen Rohvinylacetats erleichtert, da der Vinylacetatgehalt im Reaktorausgangsgas höher ist, was weiterhin zu einer Energieersparnis im Aufarbeitungsteil führt.

15

20

10

Geeignete Aufarbeitungen werden z.B. in US-A-5,066,365, DE-A-34 22 575, DE-A-34 08 239, DE-A-29 45 913, DE-A-26 10 624, US-A-3 840 590 beschrieben. Hält man dagegen die Anlagenkapazität konstant, so kann man die Reaktionstemperatur senken und dadurch bei gleicher Gesamtleistung die Reaktion selektiver durchführen, wobei Edukte eingespart werden. Dabei wird auch die Menge des als Nebenprodukt entstehenden und daher auszuschleusenden Kohlendioxids und der mit dieser Ausschleusung verbundene Verlust an mitgeschlepptem Ethylen geringer. Darüberhinaus führt diese Fahrweise zu einer Verlängerung der Katalysatorstandzeit.

25

30

Die Reduktion der Precursoren, thermisch und/oder chemisch (z.B. H₂-Gas), während und/oder nach der CVD-Beschichtung, führt unter Abspaltung der Ligandenhülle zu "nackten" und daher hochaktiven metallischen Nanoteilchen (ungehinderter Zugang der Reaktandenmoleküle an die Metalloberfläche). Da die Liganden aus kleinen flüchtigen Molekülen bestehen, die durch Anlegen von leichtem Vakuum und/oder erhöhter Temperatur problemlos abgesaugt werden können, können "rückstandsfreie" Nanoteilchen erzeugt werden ohne die sonst

7

üblichen Kontaminationen durch Lösemittel, Gegenionen etc., die irreversibel an der Metalloberfläche adsorbiert bleiben und dadurch deaktivierend wirken.

Nach einer Variante der Erfindung kann die Edelmetall-Beschichtung und Trägerfixierung auch simultan in einem Schritt erfolgen, indem z.B. ein Reduktionsmittel wie H₂ als Trägergas verwendet wird und/oder der Träger auf einer erhöhten Temperatur gehalten wird, so daß die Edelmetallprecursoren unmittelbar nach ihrer Beaufschlagung auf die Trägeroberfläche reduziert und dadurch fixiert werden.

10

Die Beschichtung des Trägermaterials mit Hilfe des CVD-Verfahrens wird üblicherweise in einem Druckbereich von 10⁻⁴-760 Torr und bei einer Temperatur des Ofens im Bereich von 20-600° C und 20-100° C des Reservoirs durchgeführt.

15 Für CpPd(allyl) sind beispielsweise folgende Parameter bevorzugt:

Druck	2*10 ⁻² Torr		
Reservoirtemperatur	27°C = RT		
Ofentemperatur	330°C 1 h lang 300 mg CpPd(allyl)		
Precursormenge			

- Als Träger können inerte Materialien, wie SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, MgO, deren Mischoxide oder Gemische dieser Oxide, SiC, Si3N4, C, in Form von Kugeln, Tabletten, Ringen, Sternen oder anderen Formkörpern verwendet werden. Der Durchmesser bzw. die Länge und Dicke der Trägerteilchen liegt im allgemeinen bei 3 bis 9 mm. Die Oberfläche der Träger liegt, gemessen mit der BET-
- Methode, im allgemeinen bei 10 500 m²/g, bevorzugt bei 20 250 m²/g. Das Porenvolumen liegt im allgemeinen bei 0.3 bis 1.2 ml/g.

8

Für die Vinylacetatsynthese haben sich Pd/Au-Schalenkatalysatoren als besonders geeignet erwiesen, die zusätzlich mit Alkali-Acetaten, bevorzugt K-Acetat, promotiert sind. Der K-Promotor sowie weitere Promotoren und Aktivatoren können vor und/oder nach der CVD-Beschichtung mit (Pd/Au)-Precursoren auf den Träger aufgebracht werden. Als weitere Promotoren oder Aktivatoren können z.B. Verbindungen von Cd, Ba, Sr, Cu, Fe, Co, Ni, Zr, Ti, Mn, La oder Ce verwendet werden.

Normalerweise wird der Träger nach der erfindungsgemäßen Methode zunächst mit Pd- und gegebenenfalls Au-Precursoren mittels CVD in einer oberflächennahen Zone (Schale) beschichtet, die Edelmetallprecusoren zu den Metallen reduziert, und gegebenenfalls mit Alkali- oder Erdalkaliacetaten, insbesondere Na-, K-, Cs- oder Ba-acetat naßchemisch nachimprägniert, wobei das Alkali- oder Erdalkalimetall gleichmäßig über den Pelletquerschnitt verteilt ist.

15

20

25

10

Die Metallgehalte der fertigen Vinylacetatmonomer (VAM)-Katalysatoren haben folgende Werte:

Der Pd-Gehalt der Pd/Au/K-Katalysatoren beträgt im allgemeinen 0,5 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,6 bis 1,5 Gew.-%. Der K-Gehalt beträgt im allgemeinen 0,5 bis 4,0 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 3,0 Gew.-%. Der Au-Gehalt der Pd/K/Au-Katalysatoren beträgt im allgemeinen 0,2 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 0,8 Gew.-%.

Von jedem der auf die Trägerteilchen aufzubringenden Elemente (Pd/Au/K) muß mindestens ein Precursor aufgebracht werden. Man kann von jedem Element mehrere Precursoren aufbringen, aber im allgemeinen bringt man von jedem der drei Elemente genau ein Salz auf. Die notwendigen Beladungen können in einem Schritt oder durch Mehrfachabscheidung aufgebracht werden.

Sollen mehrere Edelmetalle auf dem Träger fixiert werden (z.B. Pd und Au), können nach der erfindungsgemäßen Methode Legierungen oder strukturierte Nanostrukturen, d. h. Gold auf Palladium oder Palladium auf Gold hergestellt

werden. Die Pd- und Au-Precusoren können simultan oder nacheinander aufgebracht werden. Ferner kann die CVD-Technik auch mit der klassischen Imprägniertechnik kombiniert werden, indem z.B. nur Pd aufgedampft wird, während vor und/oder nach der Pd-Belegung mit Au-Salzen imprägniert wird.

5

Die CVD-Prozeßparameter wie Art und Partialdruck des Trägergases, Partialdruck der Precursoren, Zumischen weiterer Inert- oder Verdünnungsgase, Kontaktzeit, Temperatur etc. erlauben eine einfache Kontrolle und Steuerbarkeit der Schalendicke, die damit den Erfordernissen optimal angepaßt werden kann. So ist es beispielsweise problemlos möglich, Schalendicken im Bereich von 5 μm bis 10 mm, insbesondere von 10 μm bis 5 mm einzustellen. Insbesondere sind kleinere Schalendicken möglich als bei der Imprägniertechnik, deren untere Grenze bei ca. 0.5 mm liegt. Die Beschichtung kann so gesteuert werden, daß Schalenstrukturen vom egg-shell oder egg-white Typ herstellbar sind.

15

20

10

Ferner sind (aufgrund der guten Metalldispersion) höhere Edelmetallbeladungen auf dem Träger möglich, es werden Arbeitsschritte eingespart und das energieintensive Handling mit hochverdünnten Lösungen wird vermieden. Löslichkeitsprobleme spielen keine Rolle, da bei der CVD ohne Lösungsmittel gearbeitet wird. Stattdessen wird üblicherweise ein inertes oder reaktives Trägergas zum Transport der Precursoren in die Beschichtungskammer verwendet. Bei ausreichendem Dampfdruck der Precursoren bzw. bei ausreichendem Vakuum kann auch auf das Trägergas verzichtet werden und der Partialdruck der Precursoren über die Verdampfungstemperatur im Vorratsgefäß reguliert werden.

30

25

Die zur Präparation der Imprägnierlösungen oft benötigten peinlichst sauberen Apparaturen und Lösungsmittel (bidestilliertes Wasser) entfallen bei der CVD-Technik vollkommen. Verunreinigunen in Lösemitteln führen oft zur unerwünschten Agglomeration von Teilchen und können sogar als Katalysatorgift wirken.

10

Die auf diese Weise hergestellten Trägerkatalysatoren können für eine Vielzahl von heterogen katalysierten Reaktionen wie Hydrierungen und Oxidationen eingesetzt werden.

Nach dieser Methode hergestellte Pd/Au-Schalenkatalysatoren können erfindungsgemäß in der Vinylacetat-Synthese zum Einsatz kommen.

10

15

20

25

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es somit möglich einen aktiven und selektiven VAM-Schalenkatalysator auf Basis Pd/Au mit wenigen Arbeitsschritten, schnell und kostengünstig herzustellen und dabei eine leichte Steuerbarkeit der Schalendicke zu ermöglichen.

Gegenüber dem technisch angewandten Verfahren der Fällung von Edelmetallhydroxiden mit NaOH gefolgt von einem Reduktionsschritt hat die Erfindung den zusätzlichen Vorteil einer enormen Zeitersparnis (und damit Kostenersparnis) bei der Herstellung: Denn erfindungsgemäß kann die Schale in wenigen Minuten erzeugt werden, während sich die NaOH-Fällung über mehr als 20 h erstreckt. Der herkömmlicherweise noch erforderliche nachgeschaltete Reduktionsschritt kann beim erfindungsgemäßen Verfahren entfallen, da die Ausbildung der Schalenstruktur und die Reduktion zu den Metallen gleichzeitig in einem Schritt erfolgen kann.

Die Herstellung des Vinylacetats erfolgt im allgemeinen durch überleiten von Essigsäure, Ethylen und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen bei Temperaturen von 100 bis 220°C, vorzugsweise 120 bis 200°C, und bei Drucken von 1 bis 25 bar, vorzugsweise 1 bis 20 bar, über den fertigen Katalysator, wobei nicht umgesetzte Komponenten im Kreis geführt werden können. Zweckmäßig hält man die Sauerstoffkonzentration unter 10 Vol.-% (bezogen auf das essigsäurefreie Gasgemisch). Unter Umständen ist jedoch auch eine Verdünnung mit inerten Gasen wie Stickstoff oder Kohlendioxid vorteilhaft. Besonders Kohlendioxid eignet sich zur Verdünnung, da es in geringen Mengen während der Reaktion gebildet wird.

11

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Selektivitäten von 90% und mehr erreicht.

Die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren zeichnen sich aufgrund ihrer wesentlich verbesserten Metalldispersion und Einheitlichkeit und deutlich verminderten Teilchengrößen mit größeren Aktivmetalloberflächen durch hohe Aktivitäten und Selektivitäten aus.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

10

Beispiele

Beispiel 1:

15 Synthese des Pd-Precursors:

(n3-Allyl)(n5-cyclopentadienyl)palladium(II)

$$2Na_2PdCl_4 + 2CH_2 = CHCH_2Cl + 2CO + 2H_2O \rightarrow (\eta^3-C_3H_5)_2Pd_2Cl_2 + 4NaCl + 2CO_2 + 4HCl$$

20

30

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Gaseinleitung und Überdruckventil wurden in Methanol (120 ml) und Wasser (20 ml) Palladiumchlorid (8.88 g, 50 mmol) und Natriumchlorid (5.90 g, 50 mmol) gelöst. Zu der rührenden Lösung wurde Allylchlorid (13.5 ml, 134 mmol) zugetropft und anschließend eine Stunde CO (2-2.5 l/h) durch die rotbraune Lösung geblubbert. Die gelbe Suspension wurde in Wasser (300 ml) geschüttet, 2mal mit Chloroform (100 ml) extrahiert, die Chloroformphase 2mal mit destilliertem Wasser (2mal 150 ml) gewaschen und das Extrakt über Calciumchlorid getocknet. Das Extrakt wurde filtriert und im Vakuum getrocknet.

Ergebnis: gelbes Pulver

Ausbeute: 6.67 g, 18.2 mmol

12

Das Produkt wurde ohne Charakterisierung weiterverarbeitet.

$$(\eta^3 - C_3H_5)_2PdCl_2 + 2NaC_5H_5 \rightarrow 2Pd(\eta^3C_3H_3)(\eta^5 - C_5H_5) + 2NaCl$$

Achtung: $(\eta^3$ -Allyl) $(\eta^5$ -cyclopentadienl)palladium ist flüchtig und hat einen unangenehmen Geruch.

In einem Zweihalskolben mit Schlencktechnik, Überdruckventil und
Tropftrichter wurde unter Stickstoff Allylpalladiumchlorid (6.67 g, 18,2 mmol) in Toluol (50 ml) und Tetrahydrofuran (50 ml) vorgelegt. Mit einer Salz-Eismischung wurde auf -20 C° gekühlt, langsam
Natriumcyclopentadienid (3.2 g,36.3 mmol) in THF hinzugetropft und eine Stunde bei -20 C° gerührt. Die Farbe änderte sich von gelb nach dunkelrot.

Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde der Ansatz eine weitere Stunde gerührt, um die Reaktion zu vervollständigen. Bei langsamen Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, erhielt man einen roten Feststoff, der mit Pentan extrahiert wurde. Das gefilterte Extrakt ergab nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum (30-60 Torr) rote Nadeln.

20 Ausbeute: 4.92 g, 23,3 mmol (64 %)

Beispiel 2:

30

5

Synthese des Au-Precursors

25 Trimethylphosphin-methylgold

Zu einer Suspension von Trimethylphosphin-gold(I)-chlorid (1.0 g, 3.24 mmol) in Ether (20 ml) wird bei -10 C° unter Rühren eine Lösung von Methyllithium gegeben und das Gemisch eine halbe Stunde bei -10°C und zwei Stunden bei

WO 99/67022 PCT

Raumtemperatur weitergerührt. Anschließend werden im Eisbad Wasser (15 ml) eingetropft, wobei sich die Farbe von milchig-weiß nach schwarz ändert. Die Mischung wird mit Ether ausgeschüttelt, die Etherschicht abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen und Sublimieren erhält man weißesTrimethylphosphin-methylgold.

Ausbeute: 422 mg, 1.46 mmol (45 % der theoretischen Ausbeute)

Beispiel 3:

10 CVD der Precursoren auf poröse SiO₂-Siliperl -Trägerkugeln

	Palladium-	Gold-Precursor
Druck	40 Torr	10 ⁻³ Torr
Reservoirtemperatur	18°C = RT	50°C
Ofentemperatur	300°C	300°C
Precursormenge	750 mg	85 mg
Trägergas	Stickstoff	Kein
Abscheidezeit	45 min. / 2.5	3 h
	h	

Der Träger wurde mit einer geringen Menge Pd-Precursor bekeimt, anschließend der Au-Precursor aufgedampft und danach wiederholt der verbleibende Pd-Precursor aufgedampft. Der Trägergasstrom betrug 10.7 cm³/min. Die Probe wurde mit TEM-EDX und REM-EDX analysiert.

Die Schalendicke beträgt ca. 50 μm . Die mittels TEM bestimmte Partikelgröße liegt bei 2-5 nm. Die chemische Elementaranalyse ergab eine Edelmetallbeladung von 0.52% Pd und 0.28% Au.

Beispiel 4:

15

20

Konfektionierung zum technischen VAM-Katalysator

14

Die Pd/Au-beladenen SiO₂-Siliperl-Trägerkugeln aus Beispiel 3 werden mit K-Acetat nachgetränkt.

Dazu werden 2 g KOAc in 40 ml Wasser gelöst und zusammen zu 50 ml Kugeln gegeben. Man läßt unter Drehen gut einziehen. Es wird bei 110°C im

5 Trockenschrank getrocknet.

Reaktortests:

Die in den Beispielen hergestellten Katalysatoren werden in einem

Mikrofestbettrohrreaktor mit einem Füllvolumen von 36 ml getestet. Die

Gasdosierung erfolgt über Mass Flow Controller (Massendurchflußregler für

Gase) die Essigsäure wird mit einem Liquid Flow Controller

(Massendurchflußregler für Flüssigkeiten) (Fa. Bronkhorst) dosiert. Die

Mischung der Gase und der Essigsäure erfolgt in einem mit Füllkörpern

beschickten Gasmischrohr. Der Reaktoraustrag wird auf Normaldruck entspannt

und durch einen Glaskühler geleitet. Das aufgefangene Kondensat wird off-line

mit GC analysiert. Die nichtkondensierbaren Gase werden durch on-line GC

quantitativ erfaßt.

Vor der Messung wird der Katalysator im Reaktor wie folgt aktiviert: Der Katalysator wird unter N_2 bei Normaldruck von ca. 25°C auf 155°C aufgeheizt.

Gleichzeitig wird die Gastemperatur auf 150°C und die Gasmischtemperatur auf 160°C erhöht. Die Bedingungen werden einige Zeit gehalten.

Anschließend wird Ethylen zugeführt und der Druck auf 10 bar erhöht. Nach einer Haltezeit wird Essigsäure zudosiert und die Bedingungen für einige Zeit gehalten.

Nach der Aktivierung wird der Katalysator wie folgt angefahren und vermessen:

Sauerstoff wird nach dem Gasmischrohr zugegeben und die

Sauerstoffkonzentration schrittweise auf 4.8 Vol.-% (1. Messung) und später auf 5.2 Vol.-% (2. Messung) erhöht. Es ist immer darauf zu achten, daß die

15

Explosionsgrenzen des zündfähigen Ethylen/O₂-Gemisches nicht überschritten werden. Gleichzeitig wird die Reaktortemperatur auf 170°C erhöht.

Die Reaktion wird ständig mit dem Gaschromatographen überwacht.

Bei gleichmäßiger Reaktion, d. h. bei konstanter Reaktortemperatur und

gleichbleibender Konzentration von Vinylacetat und CO₂ im Produktgasstrom, beginnt die Probennahme.

Über eine Dauer von ca. 1 h wird eine Flüssigprobe und mehrere Gasproben entnommen.

Der Produktgasstrom wird mit einer Gasuhr bestimmt.

Nach Beendigung der Austestung wird zunächst die Sauerstoffkonzentration schrittweise zurückgefahren.

Die erhaltenen Reaktorergebnisse finden sich in Tabelle 1.

Bei-	CatNo	O2 Feed	Coating	Selectivity [%]	STY
spiel		Canc.	Method		[g/l*h
	İ	[%]]
1	HAM0002	4.8	CVD	93.5	380

Patentansprüche:

5

15

- Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren mit definierter Schalendicke auf porösen Keramikträgern durch Beschichtung des Trägermaterials mit unzersetzt verdampfbaren Precursoren nach dem Chemical-Vapor-Deposition-(CVD)-Verfahren und Fixierung der Metalle durch simultane oder nachträgliche thermische oder chemische Reduktion.
- Verfahren nach Anspruch 1, wobei als Precursoren organometallische
 Verbindungen von Pd, Au, Pt, Ag, Rh, Ru, Cu, Ir, Ni und/oder Co eingesetzt werden.
 - Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Edelmetallbeschichtung und fixierung simultan in einem Schritt erfolgen.
 - 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Beschichtung nach dem CVD-Verfahren bei einem Druck im Bereich von 10⁻⁴ bis 760 Torr und einer Ofentemperatur im Bereich von 20 bis 600°C durchgeführt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei als Trägermaterialien SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, MgO, deren Mischoxide oder Gemische dieser Oxide, SiC, Si3N4, C, eingesetzt werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Trägermaterial eine
 Oberfläche von 10 bis 500 m²/g besitzt.
 - 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei als Precursoren eine oder mehrere der folgenden Verbindungen eingesetzt werden: Pd(allyl)₂, Pd(C₄H₇)acac, Pd(CH₃allyl)₂, Pd(hfac)₂, Pd(hfac)(C₃H₅), Pd(C₄H₇)(hfac), PdCp(allyl), Me₂Au(hfac), Me₂Au(tfac), Me₂Au(acac), Me₃Au(PMe₃), CF₃Au(PMe₃), (CF₃)₃Au(PMe₃), MeAuP(OMe)₂Bu^t, MeAuP(OMe)₂Me und/oder MeAu(PMe₃).

17

- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei mit den Precursoren über das CVD-Verfahren weitere Promotoren und/oder Aktivatoren auf den Träger aufgebracht werden.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei als weitere Promotoren oder Aktivatoren Cd, Ba, Sr, Cu, Fe, Co, Ni, Zr, Ti, Mn, La oder Ce-Verbindungen verwendet werden.
- 10 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Schalenkatalysator in einem abschließenden Schritt mit K-, Na-, Cs- oder Ba-Acetat oder deren Mischungen naßchemisch nachimprägniert wird.
 - Schalenkatalysatoren mit definierter Schalendicke, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.
 - 12. Schalenkatalysatoren nach Anspruch 11 mit einer Schalendicke im Bereich von 10 µm bis 5 mm.
- Schalenkatalysator nach einem der Ansprüche 11 bis 12, wobei die
 Edelmetalle in den Poren des Trägermaterials in einer schalenförmigen oberflächennahen Zone vom egg-shell oder egg-white-Typ angereichert sind.
 - 14. Verwendung eines Schalenkatalysators gemäß einem der Ansprüche 11 bis13 bei der Herstellung von Vinylacetat in der Gasphase.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ernational Application No PCT/EP 99/04031

IPC 6	B01J37/02 B01J23/52 B01J23,	/44 C07C67/055	•
	to International Patent Classification (IPC) or to both national classific SEARCHED	ncation and IPC	
	ocumentation searched (classification system followed by classification sy	ation symbols)	
	2010 0070		
Oocumenta	ation searched other than minimum documentation to the extent that	t such documents are included in the fields so	earched
Electronic o	tata base consulted during the international search (name of data t	pase and, where practical, search terms used)
С. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the r	elevant passages	Relevant to claim No.
Х	DATABASE WPI		1,2,5,11
^	Section Ch, Week 9428		1,2,3,11
	Derwent Publications Ltd., Londo Class E14, AN 94-230305	on, GB;	
	XP00211576I		
	& JP 06 165936 A (CHISSO CORP), 14 June 1994 (1994-06-14)		
v	abstract		7,12
Y			•
X	EP 0 646 562 A (BASF AG) 5 April 1995 (1995-04-05)		1,2,8,9, 11
	claims 1,6,7		
Y	EP 0 576 944 A (BASF AG)		12
	5 January 1994 (1994-01-05)		
	page 3, line 23 - line 27 claim 1		
		-/	
[[] []	her documents are listed in the continuation of box C.	Y Patent family members are listed i	n annex
		X Patent family members are listed in	
,	tegories of cited documents: ant defining the general state of the art which is not	"I later document published after the inter or priority date and not in conflict with t cited to understand the principle or the	he application but
consid "E" earlier o	lered to be of particular relevance document but published on or after the international	invention "X" document of particular relevance; the cl	aimed invention
filing d	late ont which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another	cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the doc	be considered to sument is taken alone
citation	nor other special reason (as specified) ant referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"Y" document of particular relevance; the ci cannot be considered to involve an inv document is combined with one or more	entive step when the
other t	means ant published prior to the international filing date but	ments, such combination being obviou in the art.	s to a person skilled
	nan the priority date claimed actual completion of the international search	"&" document member of the same patent f. Date of mailing of the international sea	
	,	_	·
	7 September 1999	29/09/1999	
Name and r	naiing address of the ISA Surpose Patent Cities, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl, Favr. (-31-70) 340-3016	Thion, M	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

rnational Application No PCT/EP 99/04031

	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Relevant to claim No.
Category *	Citation of document, with Indication where appropriate, of the relevant passages	reservatio dan 140.
Y	EP 0 588 080 A (IBM) 23 March 1994 (1994-03-23) column 9, line 24 - line 32	7
A	EP 0 569 624 A (BP CHEM INT LTD) 18 November 1993 (1993-11-18)	13,14
		·

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

rnational Application No

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 6165936	Α	14-06-1994	NONE		
EP 0646562	A	05-04-1995	DE	4333293 A	06-04-1995
			DE	59403853 D	02-10-1997
			JP	7179379 A	18-07-1995
			US	5521139 A	28-05-1996
			US	5728900 A	17-03-1998
EP 0576944	Α	05-01-1994	DE	4221011 A	05-01-1994
-			DE	59305516 D	03-04-1997
			US	5559065 A	24-09-1996
EP 0588080	A	23-03-1994	JP	2814445 B	22-10-1998
			JP	6108252 A	19-04-1994
			US	5395650 A	07-03-1995
EP 0569624	Α	18-11-1993	CA	2064444 A	01-10-1993
			CA	2081937 A,C	03-05-1994
			CA	2081942 A,C	03-05-1994
			US,	51853 0 8 A	09-02-1993
			us	5179056 A	12-01-1993
			AU	649117 B	12-05-1994
			AU	1391192 A	12-11-1992
			HU	212042 B	29-01-1996
			PL	168717 B	29-03-1993
			US	5179057 A	12-01-1993
			US	5342987 A	30-08-1994
			US	5274181 A	28-12-1993
			AU	643132 B	04-11-1993 20-05-1993
			AU	1390092 A	20-05-1993
			NZ	242166 A	26-08-1994 06-10-1993
			CN	1076875 A 9201426 A	01-11-1994
			MX HU	9201426 A 212447 B	28-06-1996
			nu MX	9201440 A	01-05-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

rnationales Aktenzeichen rCT/EP 99/04031

A. KLASS IPK 6	ifizierung des anmeldungsgegenstandes B01J37/02 B01J23/52 B01J23/	44 C07C67/055	
Nach dar Ir	tternationalen Patentklassdikation (IPK) oder nach der nationalen Kl	lassifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Recherchie IPK 6	rter Mindastort/Istorf (Klassifikationssystem und Klassifikationssym B01J C07C	bole }	
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, s	soweit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Während d	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Oatenbank (Name der Datenbank und evti. verwendete	Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ³	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angai	oe der in Setracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9428 Derwent Publications Ltd., Londo Class E14, AN 94-230305 XP002115761 & JP 06 165936 A (CHISSO CORP), 14. Juni 1994 (1994-06-14)	n, GB;	1,2,5,11
	Zusammenfassung		7.10
Υ			7,12
X	EP 0 646 562 A (BASF AG) 5. April 1995 (1995-04-05) Ansprüche 1,6,7		1,2,8,9, 11
Υ	EP 0 576 944 A (BASF AG) 5. Januar 1994 (1994-01-05) Seite 3, Zeile 23 - Zeile 27 Anspruch 1	-/	12
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ahmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	·
* Besondere *A" Veröffer aber n E" älteres I Anmek *L" Veröffer schein andere sot od ausgei *O" Veröffer eine BI *P" Veröffer dem be	Kategonen von angegebenen Veröffentlichungen : kategonen von angegebenen Veröffentlichung die den allgemeinen Stand der Technik definiert, cht als besonders bedeutsam anzusehen isl Sokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist klichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhalt er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer n im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"T" Spatere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Priontätsdatum veröffentlicht Anmeidung nicht kollidiert, sondern nur Erfindung zugrundellegenden Prinzips chreien angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Gedeut kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeut kann nicht als auf erfindenscher Tätigke werden, wenn die Veröffentlichung mit e Veröffentlichung mit et Veröffentlichungen dieser Kategorie in Videse Verbindung für einen Fachmann rist. "3." Veröffentlichung, die Mitglied derselben in Absendedatum des internationalen Reci	worden ist und mit der zum Verständnis des der ider der ihr zugrundeilegenden ung; die beanspruchte Erfindung nung nicht als neu oder auf intet werden ung; die beanspruchte Erfindung it beruhend betrachtet iner oder mehrveren anderen /erbindung gebracht wird und laneilegend ist Patentfamilie ist
17	7. September 1999	29/09/1999	
Name und P	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäischee Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswik Tol. (~31-70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (~31-70) 340–3016	Bevoltmächtigter Bedlensteter Thion, M	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

rnationales Aktenzeichen
FCT/EP 99/04031

C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategone*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 588 080 A (IBM) 23. Mārz 1994 (1994-03-23) Spalte 9, Zeile 24 - Zeile 32	7
A	EP 0 569 624 A (BP CHEM INT LTD) 18. November 1993 (1993-11-18)	13,14
	;	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffen: ngen, die zur selben Patentfamilie gehören

vinationales Aktenzeichen rCT/EP 99/04031

Im Recherchenbericht angeführtes Patentidokument Datum der Veröffentlichung JP 6165936 A 14-06-1994		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie KEINE		Datum der Veröffentlichung
		14-06-1994			I
EP 0646562	A	05-04-1995	DE DE JP US US	4333293 A 59403853 D 7179379 A 5521139 A 5728900 A	06-04-1995 02-10-1997 18-07-1995 28-05-1996 17-03-1998
EP 0576944	A	05-01-1994	DE DE US	4221011 A 59305516 D 5559065 A	05-01-1994 03-04-1997 24-09-1996
EP 0588080	A	23-03-1994	JP JP US	2814445 B 6108252 A 5395650 A	22-10-1998 19-04-1994 07-03-1995
EP 0569624	A	18-11-1993	CA CA CA CUS UUS UUS UUS UUS UUS UUS UUS UUS UUS	2064444 A 2081937 A,C 2081942 A,C 5185308 A 5179056 A 649117 B 1391192 A 212042 B 168717 B 5179057 A 5342987 A 5274181 A 643132 B 1390092 A 242166 A 1076875 A 9201426 A 212447 B 9201440 A	01-10-1993 03-05-1994 03-05-1994 09-02-1993 12-01-1993 12-01-1994 12-11-1992 29-01-1996 29-03-1993 12-01-1993 30-08-1994 28-12-1993 04-11-1993 20-05-1993 06-10-1993 01-11-1994 28-06-1996 01-05-1993